Die Parawasserstoff-Umwandlung bei der Chlorknallgas-Reaktion

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der Philosophischen Fakultät der
Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

Von

ALFRED SOMMER

aus Frankfurt am Main

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Februar 1934

Tag der Promotion: 9. Mai 1934

318

Referenten: Prof. Dr. M. B o d e n s t e i n
Prof. Dr. W. S c h l e n k .

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Plan der Arbeit.

Die photochemische Chlorknallgas-Bildung lässt sich als Ketten-Reaktion nach dem Nernst'schen Schema in folgender Weise formulieren:

(1) $Cl_2 + E = 2\,Cl$

(2) $Cl + H_2 = HCl + H$

(3) $H + Cl_2 = HCl + Cl.$

Der Kettenabbruch erfolgt durch irgendeine Reaktion, welche H-Atome oder Cl-Atome verbraucht; er spielt bei unserer Arbeit keine Rolle.

Die Geschwindigkeits-Konstanten bezw. die Stossausbeuten der Teilreaktionen sind von Bodenstein 1) und 2) geschätzt worden, aber es erscheint lohnend, diese Schätzungen experimentell zu prüfen; eine Möglichkeit dazu schien durch die Beobachtung von Geib und Harteck 3) gegeben, dass bei der Reaktion von Chlor mit Para-Wasserstoff dieser sich teilweise in Ortho-Wasserstoff umwandelt. Diesen Effekt deuten die Autoren dahin, dass die in der Chlorknallgas-Kette auftretenden H-Atome nach der von ihnen selbst 4) gemessenen Reaktion

(5) $H + H_2^p = H_2^o + H$

reagieren. Die beobachtete Umwandlung beweist also qualitativ das Auftreten von H-Atomen bei der Chlorwasserstoff-Bildung.

Eine quantitative Untersuchung muss aber grundsätzlich auch möglich sein. Die Stossausbeute k_5 der Reaktion (5) ist von Geib und Harteck 4) experimentell bestimmt worden. Schon vorher hat A. Farkas 5) die Umwandlung durch die H-Atome gemessen, die bei hoher Temperatur infolge des Gleichgewichts

$$H_2 \rightleftharpoons 2H$$

entstehen. Die Reaktion (5) ist daher über ein recht grosses Temperatur-Intervall bekannt. Mit ziemlicher Genauigkeit ergibt sich der Wert:

$$k_5 = 1/9 \cdot e^{-\frac{2250}{RT}}$$

Bei Zimmertemperatur ist k_5 sehr klein, eine Ueberschlagsrechnung zeigt aber, dass bei günstigen Konzentrations-Verhältnissen der Reaktions-Partner und bei erhöhter Temperatur (etwa bei 200° C.) die Geschwindigkeit der Reaktion (5) mit der geschätzten Geschwindigkeit der Reaktion (3) konkurrieren kann. Ein Vergleich des bei einem Versuch gebildeten Ortho-Wasserstoffs mit dem gleichzeitig gebildeten Chlorwasserstoff sollte daher die Möglichkeit geben, das Verhältnis der Stossausbeuten $k_3 : k_5$ und damit den Absolutwert von k_3 auf Grund des bekannten k_5 zu ermitteln.

Versuchsanordnung. (vgl. Abbildung)

Die Versuche werden mit strömenden Gasen ausgeführt. Das Chlor wird einer Bombe entnommen. Es strömt durch zwei Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure und einen Strömungsregler, wie er von Bodenstein und Unger 6) verwandt und beschrieben worden ist. Die Spuren Sauerstoff, die das Bombenchlor enthält, werden absichtlich nicht entfernt, da sie einen einigermassen definierten Kettenabbruch

bei der Reaktion gewährleisten. Die Sauerstoff-Konzentration ist natürlich so gering, dass die Reaktion der H-Atome mit O_2 neben der mit Cl_2 und H_2^0 nicht in Frage kommt. Das Chlor passiert vor der Reaktion keinen Hahn.

Der Wasserstoff kann sowohl einer Bombe wie einem Elektrolyseur entnommen werden. In beiden Fällen wird er in einem Pd-Asbest-Ofen von Sauerstoff befreit und in zwei Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure gewaschen. Durch ein Glasfilter werden bei grosser Strömungsgeschwindigkeit eventuell mitgerissene Säuretröpfchen zurückgehalten. Der Wasserstoff strömt dann durch ein mit aktiver Kohle gefülltes Quarzgefäss K, in dem die Umwandlung in Para-Wasserstoff bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs, des flüssigen Stickstoffs oder der flüssigen Luft stattfindet (s.u.), dann durch eine vier Mal gebogene Kapillare, die ein Zurück-Diffundieren des Chlors bis zur Kohle verhindert. Die bei A vereinigten Gasströme treten dann in das Reaktionsgefäss G ein. Dieses ist ein zylindrisches Glasgefäss (Durchmesser 6 cm, Höhe 12 cm). Ueber das Gefäss ist ein Aluminiumblock gestülpt, der elektrisch geheizt wird. Die Temperatur wird in einer Bohrung des Blocks mit einem Quecksilberthermometer gemessen.

Da die Quantenausbeute bei dieser Arbeit nicht interessiert, geschieht die Belichtung in primitiver Weise durch eine gewöhnliche 25 Watt-Lampe L ohne Filter. Die Licht-Intensität kann durch Aenderung des Abstands der Lampe vom Reaktionsgefäss und durch Zwischenschaltung kreisförmiger Blenden variiert werden. Die austretenden Gase werden durch die Waschflasche W_4 mit konzentrierter Schwefelsäure geleitet, die als Abschluss gegen die Aussenluft dient und Schwankungen der Strömungsgeschwindigkeiten bemerkbar macht. Dann werden die Gase in einen Kohle-Kalk-Absorber geleitet.

Quantitative Bestimmung der Gase.

Der Wasserstoff wird während des Versuches nur dem Elektrolyseur entnommen. In den Stromkreis ist ein Amperemeter eingeschaltet, sodass aus der Stromstärke die gebildete Gasmenge berechnet werden kann. Zur Kontrolle kann auch der im Elektrolyseur gleichzeitig entwickelte Sauerstoff in einer Gasbürette aufgefangen und gemessen werden. Die austretenden Gase können vom Dreiwegehahn D aus statt in den Absorber durch die Waschflasche W_2 geleitet werden, die mit Kaliumjodid-Lösung gefüllt ist, sodass Chlor und Chlorwasserstoff absorbiert werden. Für eine Analyse strömen die Gase 3 bis 5 Minuten durch die Waschflasche. Um Druckschwankungen zu vermeiden, wird soviel Lösung vorgelegt, dass das Gas denselben Druck zu überwinden hat, wie in der Waschflasche W_4. Das freigewordene Jod, das dem freien Chlor entspricht, wird mit n/10 Thiosulfatlösung titriert. Nach Zugabe von Kaliumjodat-Lösung scheidet sich weiteres Jod ab, das dem gebildeten Chlorwasserstoff entspricht und ebenso titriert wird. - Die austretende Wasserstoffmenge ergibt sich aus der Differenz des eintretenden Wasserstoffs und der Hälfte des gebildeten Chlorwasserstoffs.

Darstellung und Messung des Para-Wasserstoffs.

Der Para-Wasserstoff wird nach der ursprünglichen Methode von Bonhöffer und Harteck 7) hergestellt und gemessen. Es genügt daher eine kurze Schilderung.

Das Kohlegefäss K wird ein Mal im Vakuum ausgeglüht. Darauf wird die Kohle erst bei Zimmertemperatur, dann bei der Temperatur

der flüssigen Luft mit Wasserstoff beladen. Die dabei notwendigen grossen Mengen Wasserstoff werden der Bombe entnommen. Bei den Kühlungen mit flüssigem Wasserstoff wird die Kohle erst mit flüssiger Luft vorgekühlt und dann weiterer Bombenwasserstoff adsorbiert. Infolge des grossen "Kälte-Transports" durch das strömende Gas ist der Verbrauch an flüssigem Wasserstoff relativ sehr gross, obwohl das Dewar-Gefäss von aussen mit flüssiger Luft geschützt wird. Eine kleine Ersparnis wird dadurch erzielt, dass auch das eintretende Gas in flüssiger Luft vorgekühlt wird.

Die Messung des Prozentgehaltes an Para-Wasserstoff erfolgt in der üblichen Weise durch Messung der Wärmeleitfähigkeit des Wasserstoffs bei einem konstanten Druck von ca. 50 mm Hg. Es wird die Widerstandsänderung eines Wollaston-Drahtes gemessen, der mit einer konstanten Spannung von 6 Volt geheizt wird. Der Draht ist in einem Gefäss W von Reagenzglas - Form und - Grösse ausgespannt, das in flüssige Luft eingetaucht ist. Der Widerstand des zuerst benutzten Drahtes (Durchmesser 0,01 mm) ist in hohem Masse von der Temperatur der flüssigen Luft abhängig gewesen. Daher ist diese mit einem Stockschen Sauerstoff-Dampfdruck-Thermometer ständig gemessen worden. Da die Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur der flüssigen Luft durch Eichversuche festgelegt werden konnte, ist es möglich, die gemessenen Widerstandswerte auf Grund der Temperaturmessung jedes Mal zu korrigieren. Da die Korrekturen aber in der Grössenordnung der zu messenden Aenderungen lagen, waren sie doch sehr störend. Daher ist auf Rat von L. Farkas später ein dünnerer Draht (Durchmesser 0,007 mm) benutzt worden, der mit der gleichen Spannung auf so hohe Temperatur geheizt wird, dass die Differenz zwischen der Temperatur der flüssigen Luft und der des Drahtes erheblich grösser wird. Der Widerstand des Drahtes wird dann entsprechend weniger von der Temperatur der flüssigen Luft beeinflusst, sodass die Korrektur nur innerhalb grösserer Zeiträume eine Rolle spielt. Ausserdem ist immer "alte" flüssige Luft verwandt worden, in der der Sauerstoff schon so angereichert ist, dass die Temperatur nur noch langsam ansteigt.

Der Widerstand wird mit einem Kompensations-Apparat gemessen, der eine Ablesung auf 5 Stellen erlaubt. Die absoluten Werte des Widerstands lagen zwischen 120 und 130 Ohm, sie sind aber auch mit der oben beschriebenen Korrektur nicht auf längere Zeit konstant. Dagegen sind die Differenzen zwischen den Werten für bestimmte Para-Wasserstoff-Konzentrationen auf etwa 0,04 Ohm konstant. Aus mehreren Widerstandsmessungen bei Wasserstoff mit dem Para-Wasserstoff-Gehalt von 25 % (Zimmertemperatur), von 51,3% (Temperatur des flüssigen Stickstoffs) und von 99,7% (Temperatur des flüssigen Wasserstoffs) ergab sich, dass eine Widerstandsänderung von 0,079 Ohm einer Umwandlung Para-Ortho-Wasserstoff von 1% entspricht. Die auf Grund der Messungen angegebenen Prozentzahlen sind also mit dem maximalen Fehler ± 0,5 behaftet.

Eine Schwierigkeit hat darin bestanden, den zu untersuchenden Wasserstoff dem Gasstrom zu entnehmen, ohne durch Druckänderungen den stationären Zustand zu stören. Zuerst wurde so verfahren: Das Messgefäss stand durch Kapillaren mit der Wasserstoffleitung einerseits und einer Oelpumpe andererseits in Verbindung. Die lichte Weite der Kapillaren war so bemessen, dass sich beim Pumpen im Messgefäss der gewünschte Druck von 50 mm einstellte, dass also kontinuierlich eine konstante Gasmenge aus dem Gasstrom abgesaugt wurde. Es war aber nicht möglich, auf diese Weise auch nur einigermassen konstante Widerstandswerte zu erhalten, wahrscheinlich, weil bei diesem Verfahren das Strömen des Gases für den Wärme-

Transport eine grössere Rolle spielte als die zu messende Wärmeleitfähigkeit.

Konstante Messungen sind mit der folgenden Methode erzielt worden: Das Messgefäss wird evakuiert und dann durch einen besonders engen Hahn H bis zum gewünschten Druck mit Wasserstoff gefüllt. Dann wird der Widerstand des Drahtes im ruhenden Gas gemessen. Die für die Messung verbrauchte Wasserstoffmenge (ca. 4 ccm bei Atmosphärendruck) spielt bei grosser Strömungsgeschwindigkeit keine Rolle. Eine zu starke plötzliche Druckabnahme beim Ansaugen des Wasserstoffs wird durch langsames Saugen weitgehend vermieden. Um das zu erreichen, wird darauf geachtet, dass die Schwefelsäure in der Waschflasche W_1 nicht mehr als 2 cm hochsteigt. Es treten dann keine störenden Stromstösse auf.

Der "normale" Wasserstoff wird zur Messung beim Hahn I abgesaugt, der umgewandelte Wasserstoff beim Hahn II. Der Wasserstoff nach der Reaktion muss vor der Leitfähigkeitsmessung von Cl_2 und HCl befreit werden. Zuerst sollten diese Gase beim Strömen durch eine Falle ausgefroren und der Wasserstoff hinter der Falle zur Messung abgesaugt werden. Aber auch hier war die strömende Methode nicht durchzuführen, da die Falle mit festem Cl_2 und HCl vollständig angefüllt war, ehe sich die Wasserstoffzusammensetzung konstant eingestellt hatte. Daher müssen die Gase durch Hahn IV in die evakuierte Falle F gesaugt und dann im ruhenden Zustand ausgefroren werden. Der Wasserstoff kann dann zur Messung beim Hahn III entnommen werden. Beim Saugen wird ebenso vorsichtig verfahren wie oben beschrieben. Das abgesaugte Volumen ist hier viel grösser (ca. 100 ccm); dadurch wird aber keine Aenderung in der Zusammensetzung des reagierenden Gasgemischs hervorgerufen, da sich ja das Ganze hinter dem Reaktionsgefäss abspielt.

Ausführung der Versuche.

Nach einigen ungenauen Probeversuchen (s.u.) sind die eigentlichen Versuche in folgender Weise ausgeführt worden: Zuerst mussten Leitungen und Reaktionsgefäss mit Wasserstoff von dem gewünschten Para-Gehalt gefüllt werden. Bei Versuchen mit etwa 50prozentigem Para-Wasserstoff, d.h. bei Kühlung der Kohle mit flüssiger Luft bezw. flüssigem Stickstoff, ist das leicht durchzuführen, indem das Gefäss mit der Kohle schon am Tag vor dem Versuch gekühlt wird. Wenn das Gas dann die ganze Nacht strömt, hat am nächsten Tag der aus der Apparatur austretende Wasserstoff sicher den richtigen Para-Gehalt. Schwieriger war es bei den Versuchen mit reinem Para-Wasserstoff, wenn die Kohle also mit flüssigem Wasserstoff gekühlt werden musste. Es standen jedes Mal 2 Liter flüssigen Wasserstoffes zur Verfügung. Diese Menge reichte nur maximal 10 Stunden aus. Der Para-Wasserstoff kann also erst am Versuchstage selbst hergestellt werden. Dies hat zur Folge, dass bei den ersten Versuchen manchmal noch Ortho-Wasserstoff im Reaktionsgefäss ist. Die Messungen täuschen dann eine zu grosse Umwandlung vor und fallen daher für die Auswertung aus. Aber auch der letzte Versuch vor Desorption des Wasserstoffs (d.h. kurz vor der vollständigen Verdampfung des flüssigen Wasserstoffs) konnte nie ausgewertet werden. Hier setzte bei jeder Versuchsreihe eine neue Wasserstoff-Adsorption an der Kohle ein, sodass der ins Reaktionsgefäss eintretende Wasserstoff nicht bestimmt werden konnte. Dieser Effekt machte sich dadurch bemerkbar, dass keine Gasblasen mehr durch die Waschflasche W_1 perlten und dass das Chlor bis zur Kohle zurückgesaugt

wurde. Die Ursache dieser Erscheinung ist vollständig unklar. Aus diesen Feststellungen ergibt sich, dass die Versuche mit flüssigem Stickstoff ein viel gleichmässigeres Arbeiten gestatten. Dadurch wird der kleinere Umwandlungseffekt bei 50prozentigem gegenüber dem bei reinem Para-Wasserstoff reichlich wettgemacht. Die Mehrzahl der Versuche ist daher mit flüssigem Stickstoff ausgeführt worden.

Wenn der Wasserstoff und das Chlor in der gewünschten Geschwindigkeit strömen, wird das Reaktionsgefäss belichtet. Nach etwa 1½ Stunden haben sich definierte Verhältnisse eingestellt. Dann beginnen die Messungen nach den S. 2. angegebenen Methoden: Zuerst wird das austretende Gas durch Kaliumjodid-Lösung geleitet; sofort anschliessend wird das Gas einige Minuten lang durch Hahn IV in die evakuierte Falle F hineingesaugt. Da die Gasentnahmen zur chemischen und zur Leitfähigkeits-Analyse zeitlich sehr nahe beieinander liegen (ca. 5 Minuten), entsprechen beide Proben sicher dem gleichen Gasgemisch. - Nach dem Ausfrieren von Chlor und Chlorwasserstoff beginnen die Leitfähigkeitsmessungen. Zuerst werden zwei bis drei Wasserstoff-Proben beim Hahn II entnommen, um den Widerstandswert für das eintretende Gas festzulegen. Ab und zu werden auch Stichproben von "normalem" Wasserstoff (Hahn I) untersucht. Anschliessend wird der austretende Wasserstoff (Hahn III) einige Male gemessen, schliesslich zur Kontrolle noch einmal der eintretende (Hahn II). Aus der Differenz dieser Messungen wird die Aenderung des Widerstandes ermittelt.

Ueber die Genauigkeit der Messungen lässt sich folgendes sagen: Die aus der chemischen Analyse erhaltenen Werte sind an sich sehr genau. Sie variieren aber trotzdem von Versuch zu Versuch, da die Strömungsgeschwindigkeiten nicht ganz konstant sind. Die Leitfähigkeitsmessungen sind - wie schon oben gesagt - auf ± 0,5% genau. Da aber die gemessenen Umwandlungen nur zwischen 1% und 20% liegen, ergeben die Messungen Werte mit Fehlergrenzen bis zu 50%. Um ein Bild von der durchschnittlichen Reproduzierbarkeit der Messungen zu geben, sind in der folgenden Tabelle 6 Versuche herausgegriffen, von denen je zwei unter gleichen Bedingungen ausgeführt worden sind. Die Zahlen sind in Millimol pro Stunde angegeben; der Index e gilt für die eintretenden, a für die austretenden Gase. $\Delta\%H_2^o$ bedeutet die Zunahme des Ortho-Wasserstoff-Prozentgehaltes. Die Bedeutung von $k_3 : k_4$ wird weiter unten erörtert werden.

Tabelle. I.

Nr.	H_{2e}	H_{2a}	Cl_{2e}	Cl_{2a}	HCl_a	$\Delta\%H_2^o$	$k_3 : k_4$
7	94,5	79,2	17,3	2,08	30,5	3,0	63
8	93,4	78,6	16,7	1,94	29,6	2,8	71
15	93,7	53,4	43,9	3,62	80,6	6,3	29
16	94,2	52,3	45,6	3,75	83,8	6,4	31
28	92,0	49,1	48,6	5,75	85,8	1,8	98
29	92,5	50,3	47,5	5,37	84,4	1,1	145

Versuchsergebnisse.

Auf Grund des Reaktions-Schemas (S.1) ergab eine Ueberschlagsrechnung (Gang der Berechnung s.n.S.), dass selbst beim günstigsten

Verhältnis von $k_3 : k_5$ und bei günstigsten Versuchsbedingungen nur eine kleine Para-Ortho-Wasserstoff-Umwandlung zu erwarten war. Diese sollte dem Verhältnis HCl : Cl_2 proportional sein.

Zur Orientierung wurden zunächst einige Versuche mit etwa 45prozentigem Para-Wasserstoff (d.h. Kühlung der Kohle mit flüssiger Luft) ausgeführt. Bei Werten von HCl : Cl_2 zwischen 20 und 50 betrug die Umwandlung 3 bis 10%. Wenn die Umwandlung nur eine Folge der Reaktion (5)

$$H + H_2^p = H_2^o + H$$

ist, können die Werte unmöglich so hoch liegen. Ausserdem schien die Umwandlung ungefähr dem Verhältnis $HCl^2 : Cl_2$ proportional zu sein. Für die Bildung von Ortho-Wasserstoff muss also eine Reaktion bevorzugt wirksam sein, bei der H_2^o unter dem Einfluss von HCl entsteht. Es kommt nur <u>eine</u> Reaktion in Frage, nämlich die Rückreaktion von (3) :

(4) $\quad H + HCl = Cl + H_2$

Dem Gleichgewicht bei der Reaktions-Temperatur entsprechend muss der gebildete Wasserstoff zu 75% aus Ortho- und zu 25% aus Para-Form bestehen. Die Reaktion (4) muss also genauer formuliert werden:

$$H + HCl = Cl + 0{,}75\ H_2^o + 0{,}25\ H_2^p$$

Die Reaktion macht sich demnach durch eine Erhöhung des Ortho-Wasserstoff-Prozentgehaltes bemerkbar, wenn der ursprüngliche Wasserstoff weniger als 75% Ortho-Form enthielt.

Das vollständige Schema zur Berechnung sieht dann so aus:

(1)	Cl_2	+ E	=	2Cl
(2a)	Cl	+ H_2^o	=	HCl + H
(2b)	Cl	+ H_2^p	=	HCl + H
(3)	H	+ Cl_2	=	HCl + Cl
(4)	H	+ HCl	=	Cl + 0,75 H_2^o + 0,25 H_2^p
(5)	H	+ H_2^p	=	H_2^o + H
(5')	H	+ H_2^o	=	H_2^p + H

Nach diesem Schema werden nun in der üblichen Weise die Gleichungen für die Bildungsgeschwindigkeiten von HCl und von H_2^o berechnet. Dividiert man die beiden Gleichungen durcheinander, so werden die gemeinsamen Faktoren, die mit der Reaktion (2) und dem Ketten-Beginn und -Abbruch zusammenhängen, eliminiert. Es resultiert eine Gleichung, die ausser messbaren Grössen nur die bekannte Konstante k_5 und die unbekannten Konstanten k_3 und k_4 enthält. Diese Rechnung sei zunächst ausgeführt:

$$\underline{I} \qquad \frac{d[HCl]}{dt} = k_2 [Cl][H_2^p + H_2^o] + k_3 [H][Cl_2] - k_4 [H][HCl]$$

$$\underline{II} \qquad \frac{d[H_2^o]}{dt} = 0{,}25\, k_4 [H][HCl] + k_5 [H][H_2^p] - k_2 [Cl][H_2^o] - k_5 [H][H_2^o]$$

$$\underline{III} \qquad \frac{d[H]}{dt} = k_2 [Cl][H_2^p + H_2^o] - k_3 [H][Cl_2] - k_4 [H][HCl]$$

(Bei den Reaktionen (5) und (5') werden H-Atome weder gebildet noch verbraucht). Im stationären Zustand ist:

$$\frac{d[H]}{dt} = 0 \text{ und: } \frac{d[Cl]}{dt} = 0$$

Also ist:

$$\text{III} \qquad [Cl] = [H] \cdot \frac{k_3[Cl_2] + k_4[HCl]}{k_2[H_2^P + H_2^\circ]}$$

Dieser Wert für [Cl] wird in I und II eingesetzt:

$$\text{I} \qquad \frac{d[HCl]}{dt} = [H] \cdot \left(\frac{k_2[H_2^P + H_2^\circ]\{k_3[Cl_2] + k_4[HCl]\}}{k_2[H_2^P + H_2^\circ]} + k_3[Cl_2] - k_4[HCl] \right)$$

$$= [H] \cdot 2 k_3 [Cl_2]$$

$$\text{II} \qquad \frac{d[H_2^\circ]}{dt} = [H]\left(0{,}75 k_4[HCl] + k_5\{[H_2^P] - 1/3[H_2^\circ]\} - k_2[H_2^\circ]\frac{k_3[Cl_2] + k_4[HCl]}{k_2[H_2^P + H_2^\circ]}\right)$$

($\frac{[H_2^\circ]}{[H_2^\circ + H_2^P]}$ ist der Gehalt des Wasserstoffs an Ortho-Form und wird im folgenden G° abgekürzt. Die Prozentzahl muss man also durch 100 dividieren, um G° zu erhalten.)

$$\frac{\text{III}}{\text{I}} = \frac{d[H_2^\circ]/dt}{d[HCl]/dt} = \frac{k_4[HCl](0{,}75 - G^\circ) + k_5([H_2^P] - 1/3[H_2^\circ]) - k_3[Cl_2]G^\circ}{2 k_3 [Cl_2]}$$

$$(A) \qquad k_3 = \frac{k_4[HCl](0{,}75 - G^\circ) + k_5([H_2^P] - 1/3[H_2^\circ])}{[Cl_2]\left(\frac{2\, d[H_2^\circ]/dt}{d[HCl]/dt} + G^\circ\right)}$$

Bodenstein und Wolgast 8) haben gezeigt, dass bei strömenden Gasen und bei der Anwendung der üblichen Reaktionsgefässe die Konvektion die Konzentrations-Unterschiede praktisch völlig ausgleicht und dass daher in die Berechnung unter diesen Bedingungen nicht das integrale Mittel aus Anfangs- und End-Konzentration eingeht sondern ausschliesslich die Endkonzentration. Ferner herrschen bei unseren Versuchen stets stationäre Verhältnisse. Diese beiden Tatsachen gestatten einige für die Auswertung recht erhebliche Vereinfachungen der Gleichung (A):

$\frac{d[HCl]}{dt}$ und $\frac{d[H_2^\circ]}{dt}$ können durch $\frac{\Delta[HCl]}{\Delta t}$ und $\frac{\Delta[H_2^\circ]}{\Delta t}$ ersetzt werden.

Da nur das Verhältnis dieser beiden Ausdrücke vorkommt, kann man mit absoluten Mengen anstatt mit Konzentrationen rechnen:

$$\frac{\Delta[H_2^\circ]}{\Delta[HCl]} = \frac{\Delta H_2^\circ}{\Delta HCl}$$

ΔH_2° bedeutet dann die in irgend einer Zeit, z.B. pro Stunde, entstehende Ortho-Wasserstoffmenge und lässt sich als Differenz des in der gleichen Zeit austretenden und eintretenden Ortho-Wasserstoffs berechnen. Im Falle des Chlorwasserstoffs ist die gebildete Menge gleich der austretenden, d.h. $\Delta HCl = HCl$. Aus Gleichung (A) wird dann:

$$k_3 = \frac{k_4 \cdot HCl(0{,}75 - G^\circ) + k_5(H_2^P - 1/3 H_2^\circ)}{Cl_2\left(\frac{2\Delta H_2^\circ}{HCl} + G^\circ\right)}$$

Für die Auswertung wird diese Gleichung noch umgeformt zu:

$$(B) \qquad k_3 = \frac{k_4 (HCl)^2 (0{,}75 - G^\circ)}{Cl_2\,(2\Delta H_2^\circ + HCl \cdot G^\circ)} + \frac{k_5 \cdot HCl\,(H_2^P - 1/3 H_2^\circ)}{Cl_2\,(2\Delta H_2^\circ + HCl \cdot G^\circ)}$$

Von den beiden Summanden auf der rechten Seite der Gleichung berücksichtigt der erste die Reaktion (4), der zweite die Reaktion (5). Es wird also im Wesentlichen von der relativen Grösse der Stossausbeuten k_4 und k_5 abhängen, ob der erste oder der zweite Summand der überwiegende ist.

Um sicher zu gehen, dass der Umwandlung nur die in der Gleichung (B) berücksichtigten Reaktionen zu Grunde liegen und dass sie auch nicht durch spurenweise Beimischung von Fremdgasen vorgetäuscht wird, sind vor den eigentlichen Messungen die folgenden Versuche ausgeführt worden:

1. Das Para-Wasserstoff-Chlor-Gemisch verlässt unbelichtet das Reaktionsgefäss. In diesem Falle ist die bei Hahn III entnommene Wasserstoffprobe nicht von der bei Hahn II entnommenen zu unterscheiden. D.h. weder das Chlor noch die Temperatur von 160° verursachen eine Umwandlung; ausserdem ist sicher, dass das Chlor vollständig ausgefroren wird.

2. Es sind die beiden theoretisch kaum denkbaren Möglichkeiten geprüft worden, dass bei der Reaktion (4) nicht "normaler" Wasserstoff (Para : Ortho = 1 : 3) entsteht, oder dass bei der Reaktion (2) Cl-Atome mit e i n e r Modifikation bevorzugt reagieren. (D. h. in dem Schema S.6.: $k_{2a} + k_{2b}$). Beide Fälle lassen sich prüfen, indem man normalen Wasserstoff mit Chlor reagieren lässt. Es müsste sich auch dann eine Umwandlung zeigen. Solche Versuche sind mehrfach ausgeführt worden mit eindeutig negativem Resultat. (Vgl. die folgende Tabelle.)

Nr.	H_{2i}	H_{2a}	$\%H^0_{2i}$	$\%H^0_{2a}$
I	89,5	57,2	75,0	75,0
II	93,4	60,9	75,0	75,4
III	95,0	60,8	75,0	75,0

Ausser den Blindversuchen sind 40 Versuche ausgeführt worden; sie sind nach der Gleichung (B) ausgewertet worden mit Ausnahme einiger Versuche mit flüssigem Wasserstoff, die aus den ober. (S.4.) aufgeführten Gründen ungenau waren. Ausserdem sind 3 zeitlich aufeinanderfolgende Versuche mit flüssigem Stickstoff nicht berücksichtigt worden, bei denen aus unbekannten Gründen eine sinnlos grosse Umwandlung gefunden wurde. Die übrigen Messungen sind in der Tabelle II aufgeführt (S. 12):

Unter I stehen die Versuchstemperaturen. Aus Kolumne II geht hervor, ob mit flüssigem Wasserstoff oder mit flüssigem Stickstoff gearbeitet wurde. Unter III bis IX stehen die Ergebnisse der chemischen Analysen und der Leitfähigkeitsmessungen. Die Bezeichnungen sind die gleichen wie in Tabelle I (S.5). Zu IX ist zu erwähnen, dass die Werte negativ sind, wenn mehr Ortho-Wasserstoff bei der Reaktion verbraucht wird, als sich bei der Umwandlung neu bildet. Dies ist immer der Fall, wenn der eintretende Wasserstoff schon viel Ortho-Wasserstoff enthält, d.h. bei den Versuchen mit flüssigem Stickstoff. Unter X stehen die nach Gleichung (B) ausgerechneten Werte für k_3.

Diskussion der Resultate.

Wir betrachten zunächst die Werte für k_3 bei den Versuchen Nr. 1 bis 16, bei denen die Temperatur 160° beträgt. Der Wert des ersten Summanden liegt mit relativ geringen Streuungen zwischen 30 k_4 und 45 k_4, der zweite Summand dagegen schwankt innerhalb eines Bereichs von mehr als einer Zehnerpotenz. Weiterhin ist zu

sehen, dass bei den Versuchen mit den grössten Werten für den ersten Summanden (Nr.6 bis 8) der zweite Summand nicht etwa den kleinsten sondern auch den grössten Wert hat. Daraus folgt, dass der zweite Summand von kleinerer Grössenordnung ist als der erste. Da die Konstante k_f, aus der k_3 und k_4 berechnet werden sollten, in den zweiten Summanden eingeht, bedeutet diese Feststellung, dass aus den Versuchen nicht das Verhältnis $k_3 : k_f$ und daher nicht die Absolutwerte von k_3 und k_4 zu ermitteln sind sondern nur das Verhältnis $k_3 : k_4$. Da bei tieferen Temperaturen k_f kleiner wird, spielt dann der zweite Summand eine noch geringere Rolle neben dem ersten als bei 160°. In der Tabelle II sind daher unter XI die Werte für $k_3 : k_4$ aufgeführt, die man bei Vernachlässigung des zweiten Summanden der Gleichung (B) erhält. Aus diesen Zahlen lässt sich folgendes entnehmen: Bei den Versuchen mit flüssigem Wasserstoff (Nr 1 bis 9) streuen die Werte recht erheblich, während die Werte bei den Versuchen mit flüssigem Stickstoff bei der gleichen Temperatur (Nr. 10 bis 16) ziemlich konstant sind. Die Versuche mit flüssigem Wasserstoff litten objektiv und subjektiv unter der durch die Flüchtigkeit des flüssigen Wasserstoffs gebotenen Eile. Man ist also berechtigt, bei der Bestimmung des Mittelwertes den Versuchen mit flüssigem Stickstoff grösseres Gewicht beizulegen. Für $k_3 : k_4$ ergibt sich dann bei 160° der Mittelwert 37. Für die Versuche bei 90° (Nr. 17 bis 23) beträgt der Mittelwert 56, für die Versuche bei Zimmertemperatur (Nr. 24 bis 31) beträgt er 77. Die grosse Streuung der Werte bei Zimmertemperatur ist verständlich, wenn man berücksichtigt, dass hier nur noch Umwandlungen bis zu 2% gemessen worden sind, sodass nach dem oben (S.5) gesagten allein durch die Leitfähigkeitsmessungen Fehler zwischen 25 und 50% auftreten können. Um zu zeigen, dass allein die Messfehler die Schwankungen der Werte für $k_3 : k_4$ bei einer bestimmten Temperatur verursachen, sind in der Tabelle I (S.5) die Werte für $k_3 : k_4$ hinzugefügt. Man sieht, dass bei Versuchen mit Messresultaten, die innerhalb der Versuchsfehler gleich sind, die Werte für $k_3 : k_4$ sehr erheblich schwanken können. Besonders auffällig ist der grosse Unterschied zwischen Nr. 28 und Nr. 29; die Diskrepanz beruht hier fast nur auf der Ungenauigkeit des Wertes für $\Delta\%H$.

Im ganzen kann man also sagen, dass in Anbetracht der grossen Variation der Versuchsbedingungen die Mittelwerte für $k_3 : k_4$ - natürlich innerhalb entsprechender Grenzen - zweifellos reell sind. Besonders die Tatsache, dass die Werte bei den Versuchen mit reinem Para-Wasserstoff und mit 50 prozentigem Para-Wasserstoff von gleicher Grösse sind, gibt die Sicherheit, dass sowohl der theoretische Ansatz als auch die Auswertung der Versuche richtig sind.

Schluss.

Die Feststellung, dass in der Gleichung (B) der zweite Summand neben dem ersten vernachlässigt werden kann, bedeutet, dass k_4 sehr viel grösser sein muss als 10^{-4}. Bei der Ungenauigkeit unserer Zahlen können wir einen Fehler von 10% nicht mehr bemerken, d.h. der zweite Summand, den wir vernachlässigen, kann bis zu 10% des ersten betragen. Daraus folgt für k_4 bei 160°:

$$k_4 \geq 10 \cdot 10^{-4}$$
$$k_4 \geq 10^{-3}$$

Der entsprechende Wert für k_3 ist dann:

$$k_3 \geq 0{,}4 \cdot 10^{-4}$$

Wir erhalten für beide Konstanten eine untere Grenze. Es lässt sich

aber auch eine obere Grenze abschätzen: Es ist nicht sinnvoll, für eine Reaktion eine grössere Stossausbeute als 10^{-1} anzunehmen. Es muss also für die grössere der beiden Konstanten, d.h. für k_3, gelten:

$$k_3 \leq 10^{-1}$$

entsprechend:

$$k_4 \geq 2{,}5 \cdot 10^{-3}$$

Zusammenfassend ergibt sich also bei 160°:

$$10^{-3} \leq k_4 \leq 2{,}5 \cdot 10^{-3}$$

$$0{,}4 \cdot 10^{-1} \leq k_3 \leq 10^{-1}$$

Bei Zimmertemperatur ist das Verhältnis $k_3 : k_4$ etwa doppelt so gross wie bei 160°. Nun hat aber die Reaktion (3) in Anbetracht der grossen Stossausbeute sicher keine nennenswerte Aktivierungswärme, d.h. die Temperaturabhängigkeit des Wertes für $k_3 : k_4$ kann nur von einer Aktivierungswärme der Reaktion (4) herrühren. Unter der Annahme, dass k_3 vollständig temperaturunabhängig ist, ergibt sich aus der Abnahme des Wertes für $k_3 : k_4$ mit der Temperatur, dass die Aktivierungswärme der Reaktion (4) etwa 1400 cal beträgt. Daraus folgt, wenn man die Stossausbeute in der üblichen Weise in einen temperaturabhängigen und einen temperaturunabhängigen Faktor, den sogenannten sterischen Faktor a, zerlegt:

$$k_4 = a_4 \cdot e^{-\frac{1400}{RT}}$$

Der temperaturabhängige Faktor von k_3 hat nach dem oben gesagten den Wert 1. Wir können also das Verhältnis der sterischen Faktoren aus dem bekannten Verhältnis der Stossausbeuten berechnen. Die Rechnung zeigt, dass der sterische Faktor a_3 von k_3 etwa eine Zehnerpotenz grösser ist als a_4. Die Reaktionen (3) und (4) unterscheiden sich dadurch, dass bei (3) ein H-Atom mit einem Cl_2-Molekül, bei (4) mit einem HCl-Molekül zusammenstösst. Im ersten Fall führt der Stoss mit beiden Cl-Atomen zur Reaktion, im zweiten Fall nur der Stoss mit dem H-Atom. Dies würde schon ein Verhältnis $a_3 : a_4 = 2:1$ erklären. Es kommt aber noch hinzu, dass wohl bei dem "grösseren" Cl-Atom der Raumwinkel, innerhalb dessen der Stoss zum Erfolg führt, grösser ist als bei einem H-Atom. Der Unterschied der sterischen Faktoren ist also qualitativ verständlich.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit ist die Para-Wasserstoff-Umwandlung bei der Chlorknallgas-Reaktion, die Geib und Harteck beobachtet haben, quantitativ untersucht worden. Unter der Annahme, dass die Umwandlung eine Folge der Reaktion (5) ($H + H_2' = H_2' + H$) ist, deren Stossausbeute Geib und Harteck ermittelt haben, sollte die Stossausbeute der in der Chlorknallgaskette auftretenden Teilreaktion (3) : $H + Cl_2 = HCl + H$ bestimmt werden. Die experimentelle Methode bestand darin, die bei einem Versuch gebildeten Ortho-Wasserstoff- und Chlorwasserstoff-Mengen zu vergleichen. Es stellte sich aber heraus, dass Ortho-Wasserstoff auch infolge der Reaktion (4): $H + HCl = H_2$(normal) $+ Cl$ entsteht. Die Umwandlung infolge dieser Reaktion war so stark, dass sich die Reaktion (5) innerhalb der Messgenauigkeit nicht bemerkbar machte. Infolgedessen konnten die Absolutwerte von k_3 und k_4 nicht bestimmt werden, sondern nur das Verhältnis $k_3 : k_4$. Auf Grund von theoretischen Annahmen lassen sich aber Aussagen über die Absolutwerte von k_3 und k_4 und über die Aktivierungswärme von k_4 machen.

An dieser Stelle möchte ich meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. M. Bodenstein, meinen herzlichen Dank aussprechen für die Anregung zu dieser Arbeit und das Interesse, dass er ihr stets entgegen gebracht hat.

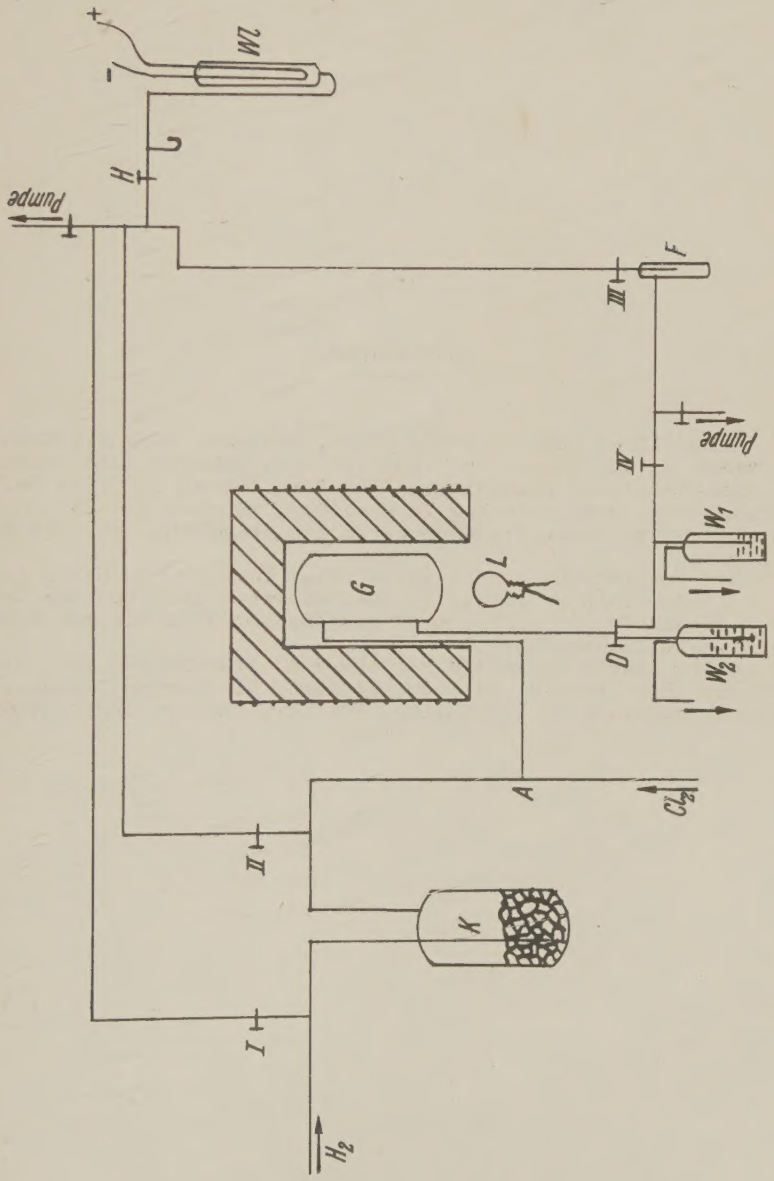
Hern Oberregierungsrat Dr. Meissner von der Physikalisch-Technischen-Reichsanstalt bin ich zu grossem Dank verpflichtet für die Ueberlassung von 10 Liter flüssigen Wasserstoffs.

Literaturangaben.

1) Bodenstein, Trans. Far. Soc. Nr. 123 Vol. 27 Part 8 (1931) S.413.
2) Bodenstein und Schenk, Z. Phys. Ch. B. 20 (1933) S. 420.
3) Geib und Harteck, Z. Phys. Ch. B. 15 (1931) S. 116.
4) Geib und Harteck, Z. Phys. Ch. Bodenstein-Festband S. 849.
5) A. Farkas, Z. Phys. Ch. B. 10 (1930) S. 419.
6) Bodenstein und Unger, Z. Phys. Ch. B. 11 (1931) S. 253.
7) Bonhoeffer und Harteck, Z. Phys. Ch. B. 4 (1929) S. 113.
8) Bodenstein und Wolgast, Z. Phys. Ch. A. 61 (1908) S. 422.

Tabelle II.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
Nr.	Temp.	$\%H^{o}_{2e}$	H_{2e}	Cl_{2e}	H_{2a}	Cl_{2a}	HCl_a	$\%H_{2a}$	$2\Delta H^{o}_{2}$	k_3	$k_3:k_4$
1	160°	0,3	67,5	32,7	35,9	21,3	63,2	21,4	15,0	$35k_4 + 8 \cdot 10^{-4}$	35
2	160	0,3	68,3	34,8	35,9	24,4	64,7	17,7	12,2	41" + 9 "	41
3	160	0,3	85,8	57,6	34,2	61,0	10,3	19,6	12,8	29" + 4 "	29
4	160	0,3	88,8	60,8	33,8	58,5	11,0	17,0	10,8	41" + 5 "	41
5	160	0,3	95,3	15,4	80,6	0,83	29,3	8,3	12,8	45" +50 "	45
6	160	0,3	91,2	17,5	74,6	0,92	33,2	7,6	10,8	61" +54 "	61
7	160	0,3	94,5	17,3	79,2	2,08	30,5	3,0	4,2	63" +66 "	63
8	160	0,3	93,4	16,7	78,6	1,94	29,6	2,8	3,8	71" +73 "	71
9	160	0,3	95,2	58,2	42,7	5,70	10,5	15,5	12,6	40" + 7 "	40
10	160	48,7	94,8	24,6	71,6	1,48	46,3	53,4	-15,6	34" +21 "	34
11	160	48,7	89,0	24,7	65,7	1,53	46,5	54,0	-15,6	31" +18 "	31
12	160	48,7	92,5	29,7	64,7	1,93	55,5	53,9	-20,4	36" +17 "	36
13	160	48,7	96,0	26,0	71,8	1,75	48,5	52,9	-17,2	35" +21 "	35
14	160	48,7	92,0	25,4	68,1	1,72	47,5	53,0	-17,4	37" +21 "	37
15	160	48,7	93,7	43,9	53,4	3,62	80,6	55,0	-32,2	29" + 8 "	29
16	160	48,7	94,2	45,6	52,3	3,75	83,8	55,1	-34,0	31" + 8 "	31
17	90°	48,7	92,5	38,5	57,5	3,50	70,0	51,6	-30,6		60
18	90	48,7	88,5	40,9	51,4	3,83	74,2	51,7	-33,0		63
19	90	48,7	91,5	23,1	70,0	1,68	43,0	50,8	-17,8		65
20	90	48,7	93,1	22,6	72,0	1,59	42,1	51,0	-17,0		59
21	90	48,7	94,0	37,8	59,4	3,21	69,2	52,6	-29,0		45
22	90	48,7	92,5	59,4	38,5	5,42	10,8	53,0	-49,2		59
23	90	48,7	94,0	54,6	44,7	5,33	98,6	53,6	-43,6		42
24	30°	48,7	87,5	30,6	64,7	7,84	45,6	49,4	-21,2		52
25	30	48,7	86,5	31,6	59,0	4,17	54,9	50,8	-24,0		45
26	30	48,7	88,6	31,6	61,6	4,67	53,9	51,2	-23,2		34
27	30	48,7	91,5	44,8	53,4	6,75	76,3	50,9	-34,6		48
28	30	48,7	92,0	48,6	49,1	5,75	85,8	50,5	-40,0		98
29	30	48,7	92,5	47,5	50,3	5,37	84,4	49,8	-39,8		145
30	30	48,7	92,3	44,8	51,8	4,37	81,2	50,3	-37,6		116
31	30	48,7	94,0	22,6	73,5	2,13	41,0	49,8	-17,8		74


+
-
WZ
H
Pumpe
F
III
Pumpe
IV
W1
G
L
D
W2
A
Cl2
II
K
I
H2

Lebenslauf.

Ich, Alfred Sommer, wurde am 19. November 1909 als Sohn des Kaufmanns Julius Sommer in Frankfurt a/M. geboren. Ich besuchte ein humanistisches Gymnasium und bestand Ostern 1928 die Reifeprüfung. Dann studierte ich in Freiburg, München und Berlin Chemie. Das erste Verbandsexamen legte ich in München ab, das zweite in Berlin.

Die vorliegende Arbeit wurde unter Leitung von Herrn Prof. Dr. M. Bodenstein im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Berlin in der Zeit vom Sommersemester 1932 bis zum Wintersemester 1933 ausgeführt.

Meine Lehrer waren die Professoren: Staudinger, Mie, Zintl, Oltmanns, Hönigschmid, Gerlach, Wieland, E. Schmidt, Leuchs, Schlenk, Bodenstein, Freundlich, Günther, Köhler, Wohl, Schumacher.

Herstellung: VDI-Verlag G.m.b.H., Berlin NW 7